



皮芯复合离子交换纤维的吸附性能

丁致家, 齐鲁, 叶建忠

(天津工业大学 生物与纺织材料研究所, 天津 300160)

摘要 测定自制皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的静态吸附量, 研究纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附动力学以及影响吸附性能的主要因素, 探讨该纤维材料的化学稳定性和使用再生性能。结果表明: 该离子交换纤维对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附的主控步骤为液膜扩散, 在实验的浓度范围内(0.005 ~ 0.2 mol/L), 纤维对这 2 种金属离子的吸附均属单分子层吸附, 其等温吸附可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述, 该纤维对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附速率快, 最大吸附量均超过 2 mmol/g, 最佳 pH 值为 8.0 ~ 9.0, 有良好的吸附性能和使用稳定性。

关键词 离子交换纤维; 皮芯复合; 金属离子; 吸附性能

中图分类号: TQ 342 文献标志码: A

Absorption properties of sheath-core bicomponent composite ion exchange fibers

DING Zhijia, QI Lu, YE Jianzhong

(Research Institute of Biologic and Spinning Materials; Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract The static absorption capacities of the sheath-core bicomponent composite cation exchange fiber for Zn^{2+} 、 Cu^{2+} are determined. The absorption kinetics and the main factors affecting absorption capacities of Zn^{2+} 、 Cu^{2+} are studied, and its chemical stability and regenerating property are probed. The results indicate that liquid film diffusion is its main controlling step. When the concentration is in the range of 0.005 ~ 0.2 mol/L, the adsorption for metal ions belongs to monolayer adsorption. The process of isothermal absorption can be described by Langmuir and Freundlich adsorption isothermal equation. The sheath-core bicomponent composite ion exchange fibers obtained have faster absorption rate for Zn^{2+} 、 Cu^{2+} . The maximal adsorption capacities for metal ions exceed 2 mmol/g. The best adsorption pH value for Zn^{2+} 、 Cu^{2+} is at nearly pH value of 8.0 ~ 9.0. This type of ion exchange fiber has good absorption property and working stability to various of metal ions.

Key words ion exchange fibers; sheath-core bicomponent composite; metal ions; absorption property

离子交换纤维是纤维状吸附与分离材料。与传统的颗粒状离子交换树脂相比, 离子交换纤维具有较大的有效比表面积, 传质距离短, 因而具有吸附与解吸速度快、再生能力强、能耗低、流体阻力小等优点, 能以纤维、织物、非织造布等多种形式存在, 被广泛应用于个体呼吸性防护、气体净化、环境保护、生物化工、湿法冶金等领域^[1-4]。离子交换纤维作为一种高效的吸附与分离材料, 由于吸附与洗脱速度快, 适合于一些有害金属离子的吸附分离和微量元素物质的选择性富集。本文初步测定了自制的皮芯复合离子交换纤维对部分金属二价离子的静态吸附, 研究了影响吸附性能的因素, 为纤维的应用提供

了依据。

1 实验部分

1.1 主要材料

自制皮芯复合阳离子交换纤维^[5-7], 乙二醇四乙酸二钠、盐酸羟胺、氯化铵、乙酸钠、碳酸钠、氨水、硫酸铜、氯化锌、铬黑 T 和 PAN 均为化学纯。

1.2 测试方法

1.2.1 对金属离子静态吸附容量的测定

准确称取一定量的预干燥皮芯复合阳离子交换纤维, 放入 250 mL 碘量瓶中, 室温加入 40 mL 浓度为

0.1 mol/L的金属离子溶液,每隔一定时间振摇1次,运用络合滴定法测定溶液中金属离子的浓度,根据浓度的变化,按式(1)计算H型皮芯复合离子交换纤维对不同金属离子的静态吸附容量。

$$Q = (C_0 - C)V/W \quad (1)$$

式中: Q 为吸附容量, mmol/g; C_0 为吸附前金属离子浓度, mol/L; C 为吸附后金属离子浓度, mol/L; W 为干纤维质量, g; V 为溶液体积, mL。

1.2.2 Zn^{2+} 与 Cu^{2+} 吸附动力学的测定

移取数份等体积(20 mL)金属离子溶液,分别倒入锥形瓶中,用一定 pH 值的缓冲液将其调至预期值(保持溶液总离子浓度为 0.005 mol/L, 总体积为 40 mL), 每个锥形瓶中加入准确称量的 0.100 g 干纤维, 静置, 每隔一段时间取其中一个锥形瓶, 用 EDTA 滴定法测定溶液中残余金属离子浓度。

1.2.3 化学稳定性分析

准确称取 3 份皮芯复合离子交换纤维样品, 分别用 5 mol/L H_2SO_4 、5 mol/L HCl 和 2 mol/L $NaOH$ 溶液在室温状态密闭浸泡 24 h, 然后用去离子水洗涤, 0.5 mol/L 稀盐酸再生浸泡, 再用去离子水反复冲洗, 按前述方法测定纤维的饱和和交换容量。

1.2.4 纤维的洗脱与再生

将吸附了金属离子的纤维放入选定的洗脱剂中(0.5 mol/L 的 HCl 溶液), 振荡足够时间后取出, 水洗至中性, 干燥后得到再生的吸附剂。将再生后的纤维放入硫酸铜溶液, 再次进行吸附与洗脱, 如此反复 5 次, 比较每次再生后纤维吸附容量和微观形貌的变化, 研究纤维的使用再生稳定性。

2 结果与讨论

2.1 对 Zn^{2+} 与 Cu^{2+} 的吸附动力学

在被吸附离子的浓度 C 为 0.005 mol/L, 吸附温度 T 为 15 °C, 且在 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的最佳吸附 pH 值时, 采用不同的吸附时间分别测出相应的吸附容量, 结果如图 1 所示。纤维对 Zn^{2+} 的吸附有较快的动力学速度, 在开始吸附的 30 min 已基本达到平衡吸附量的一半, 到 4 h 时已基本达到吸附平衡。对 Cu^{2+} 的吸附动力学速度更快, 30 min 后超过平衡吸附量的一半。吸附刚开始时(1 h), 纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量增长迅速, 之后的 1 h 增长变缓, 2 h 后又迅速增长, 说明纤维皮层表面的磺酸基主要发生吸附作用, 待表层的磺酸基快吸附饱和时, 纤维的吸附量增长比较缓慢, 经过一段时间的浸泡, 纤维皮层发生溶胀

作用, 皮层更深处的磺酸基继续发生吸附作用, 吸附量又迅速增长。

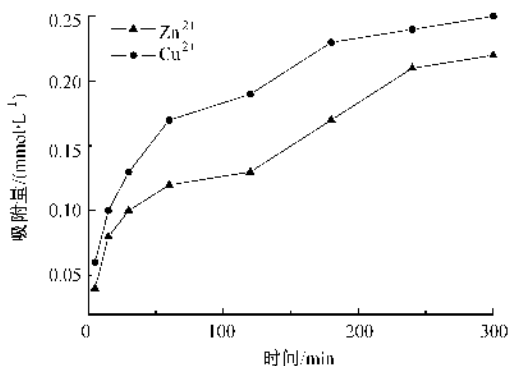


图1 皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附动力学

Fig.1 Variation of absorption kinetics for Zn^{2+} 、 Cu^{2+}

如果以图 1 中的数据与 G. E. Boyd 液膜扩散方程进行拟合可得图 2 的关系曲线。

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (2)$$

式中: $F = Q_t/Q_m$; Q_t 是反应时间为 t 时的吸附量, mmol/g; Q_m 为平衡时的吸附量, mmol/g; t 为吸附时间, min; k 为液膜扩散系数。

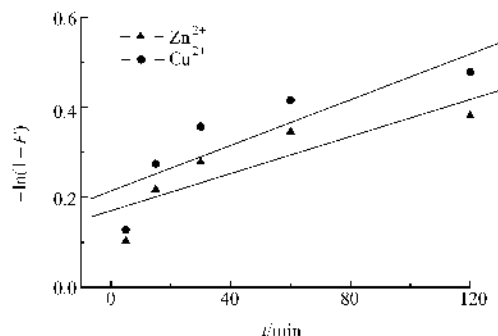


图2 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附反应速率常数

Fig.2 Adsorption rate coefficient for Zn^{2+} and for Cu^{2+}

由图 2 可以看出, $-\ln(1 - F)$ 与 t 之间呈较好的线性关系, 离散系数较小, 分别为 0.064 16 和 0.079 11, 说明液膜扩散是吸附的主控步骤^[8], 即 H 型皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附速度可由其液膜扩散方程表示, 液膜扩散系数即可被看作是吸附速率常数。通过对图 2 的线性回归处理, 可求得 H 型皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附速率常数 k 分别为 0.002 06 和 0.002 54 min^{-1} , 可见纤维对 2 种离子的吸附速率常数大小为 $Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 。

2.2 影响吸附的因素

2.2.1 温度对吸附量的影响

在被吸附离子的浓度 C 为 0.005 mol/L, 吸附时

间相同(8 h)的情况下,且在 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的最佳吸附 pH 值时,分别测出相应的吸附容量,结果如图 3 所示。可以看出,在较低温度下,皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量相对较低,随着温度的升高,吸附量逐渐升高并趋于平衡。总的来说,温度对吸附量的影响不大,表明皮芯复合离子交换纤维在不同温度条件下均表现出良好的吸附性能。

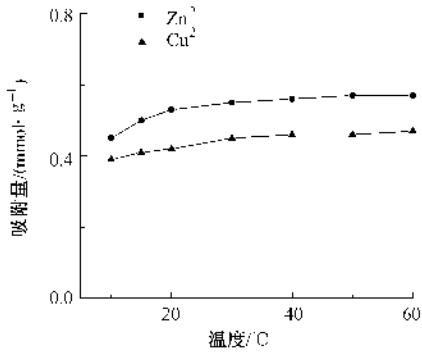


图 3 温度对皮芯复合离子交换纤维吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.3 Effect of temperature on adsorption capacity for Zn^{2+} 、 Cu^{2+}

2.2.2 pH 值对吸附量的影响

在被吸附离子的浓度 C 为 0.005 mol/L , 吸附温度 T 为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸附时间相同(8 h)的情况下,仅改变吸附溶液的 pH 值,分别测出相应的吸附容量,结果如图 4 所示。

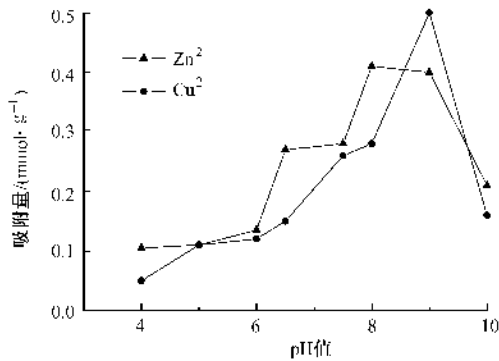


图 4 pH 值对皮芯复合离子交换纤维吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.4 Effect of pH values on adsorption capacity for Zn^{2+} 、 Cu^{2+}

由图 4 可以看出:在溶液 pH 值较低时, H 型皮芯复合离子交换纤维对 Zn^{2+} 的吸附量较低;在 pH 值接近 8 时达到最大吸附量 0.41 mmol/g ; pH 值再升高,吸附量逐渐下降;在溶液 pH 值较低时(pH 值为 4), H 型皮芯复合离子交换纤维对 Cu^{2+} 的吸附量相当低,最佳 pH 值约为 9,最大吸附量为 0.50 mmol/g ,

高于或低于此范围均对吸附量有不利影响。这是因为金属离子与 H^+ 离子都有空轨道,易接受硫的孤对电子。当 pH 值较低时, H^+ 离子竞争能力较强,磺酸基不易与金属离子配位,适宜的 pH 值为 $7 \sim 9$,超过此范围,金属离子容易发生水解,不利于吸附。

2.2.3 初始浓度对吸附量的影响

在吸附时间为 4 h、吸附温度 T 为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 及最佳吸附 pH 值的情况下,做几组不同浓度金属离子的平行实验,测出相对应的吸附量,结果如图 5 所示。可以看出:在恒定温度下,初始浓度对 H 型皮芯复合离子交换纤维吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 都有很大的影响,吸附量均随浓度的升高逐步增大;在金属离子浓度较低($0.02 \sim 0.05 \text{ mol/L}$)时,由于金属离子浓度较低,水中金属离子较分散,而在此浓度范围内对纤维金属离子仍有较大的吸附量,说明皮芯复合离子交换纤维在金属离子浓度低时,仍有一定的实际应用价值。

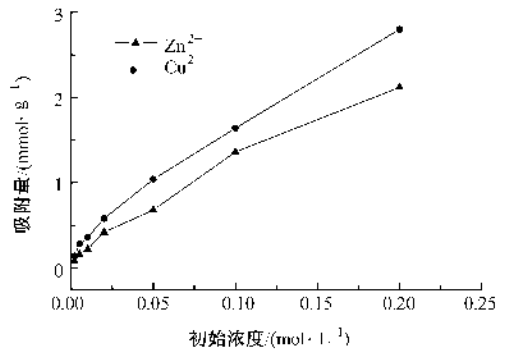


图 5 初始浓度对皮芯复合离子交换纤维吸附 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.5 Effect of initial concentration on adsorption capacity for Zn^{2+} 、 Cu^{2+}

以常用的模拟溶液吸附的 Langmuir 等温式(见式(3))和 Freundlich 等温式(见式(4))对以上 2 个图的实验数据进行拟合。

$$C/Q = C/Q_m + 1/Q_m b \quad (3)$$

$$\lg Q = \lg C/n + \lg k \quad (4)$$

式中: Q 为吸附量, mmol/g ; C 为平衡浓度, mol/L ; Q_m 为饱和吸附量, mmol/g ; b 为吸附平衡常数,反映纤维对金属离子吸附能力的强弱程度; k 、 $1/n$ 分别为 Freundlich 常数。

以 $C/Q \sim C$ 作图可得 Langmuir 等温曲线,以 $\lg Q \sim \lg C$ 作图可得 Freundlich 等温曲线,对它们进行线性回归处理得图 6。可以看出:在实验范围内, H 型皮芯离子交换纤维对 2 种金属离子的等温吸附

曲线均呈较好的线性关系,说明该纤维对金属离子的吸附属于单分子层吸附^[9],在实验范围内其等温吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述。在计算机上由一元线性回归方程拟合得到直线的斜率和截距,可分别求出 Q_m 、 b 、 $1/n$ 和 k , 结果列于表 1。比较表中 b 值可以看出: H 型皮芯离子交换纤维对 2 种金属离子的吸附能力大小为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$; 通过 Q_m 与图 5 中的数据可知,在实验范围内,该纤维对 2 种金属离子的最大吸附量 Q 与饱和吸附量 Q_m 相差不是很大,说明在吸附过程中,纤维上官能团的利用率较高,与理论值相差不大。 $1/n$ 值的大小表明反应进行的难易程度^[10-11],大于 2 表明吸附反应难以进行,在 0.1~0.5 之间说明反应极易进行,本文 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的 $1/n$ 值都在 0.5~0.7 之间,说明 H 型皮芯离子交换纤维对 2 种离子的吸附反应从动力学上看较易进行。

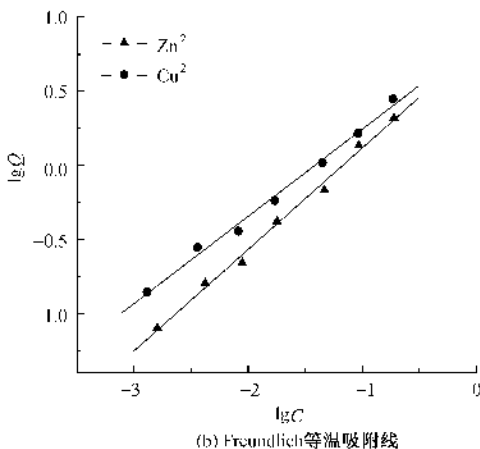
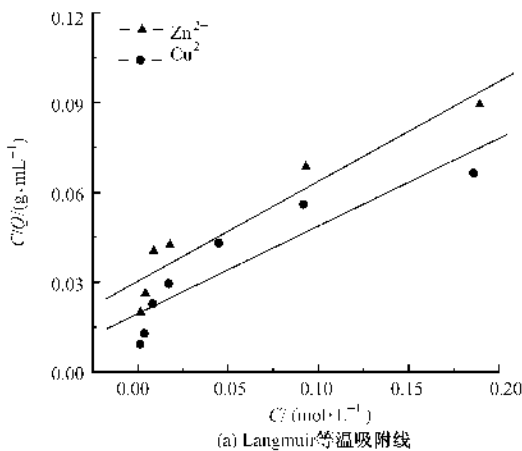


图 6 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的 Langmuir 等温吸附线和 Freundlich 等温吸附线

Fig.6 Langmuir isothermal curve of adsorption (a) and Freundlich isothermal curve of adsorption (b) for Zn^{2+} and for Cu^{2+}

表 1 Langmuir 和 Freundlich 方程参数

Tab.1 Parameters of Langmuir and Freundlich equations

金属离子	$Q_m/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	b	$1/n$	k
Zn^{2+}	2.996 8	10.998 4	0.684 0	6.320 0
Cu^{2+}	3.417 3	14.991 3	0.587 9	6.790 5

2.3 耐酸碱性能

用高浓度的酸、碱在室温条件下对纤维进行浸泡处理,结果如表 2 所示。经过酸、碱溶液浸泡后,纤维的吸附容量稍有变化,部分样品的测定值升高,这是因为纤维中未水解的基团在浸泡处理过程中发生部分水解。浸泡后纤维的状态和强度无明显变化,说明强酸、强碱对皮芯复合离子交换纤维无大的影响。

表 2 纤维的化学稳定性

Tab.2 Chemistry stability of fibers

浸泡液种类	浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附容量/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		浸泡前后吸附容量变化率/%
		浸泡前	浸泡后	
H_2SO_4	5	3.110	3.050	-1.9
HCl	5	3.110	3.075	-1.1
NaOH	2	3.110	3.175	2.1

2.4 纤维的再生性能

纤维吸附 Zn^{2+} 后,使用适当浓度的盐酸溶液即可将 Zn^{2+} 洗脱,再生后纤维的吸附容量和力学性能变化不大。再生前后纤维吸附容量的变化如表 3 所示。结果表明纤维的吸附容量在再生前后变化不大,说明纤维上的功能基团并未因吸附—解吸而脱落,功能基是稳定的,产品反复使用 5 次,再生率仍能达到 92%。

表 3 皮芯复合离子交换纤维再生性能

Tab.3 Elution and regeneration performance of fibers

再生次数	对 Zn^{2+} 吸附容量/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	再生率/%
新产品	0.39	—
1	0.39	100.0
2	0.39	100.0
3	0.38	97.4
4	0.37	94.9
5	0.36	92.3

3 结论

H 型皮芯复合离子交换纤维在水溶液中对部分过渡金属离子具有良好的吸附,具有良好的化学稳定性和再生性能,能够反复使用多次,吸附容量高,对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大吸附量均超过 2 mmol/g ,可用于工业废水中有害离子的滤除。吸附溶液中 Zn^{2+} 、

Cu^{2+} 最佳 pH 值为 8.0 ~ 9.0, 吸附速率快, 液膜扩散是 H 型皮芯复合离子交换纤维吸附的主控步骤, 在实验范围内, H 型皮芯复合离子交换纤维对 2 种金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+}) 的吸附均属单分子层吸附, 其等温吸附在一定浓度范围内都可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程描述, 皮芯复合离子交换纤维对 2 种离子的吸附反应从动力学上看都是较易进行的, 具有较高的实用性。

FZXB

参考文献:

- [1] ZHOU Shaoji. The progress of preparation performance and application of chemical adsorptive fibers [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 20(3): 278 - 288.
- [2] LU Yun, ZHANG Zhu, ZENG Hanmin. Studies on preparation and ion-exchange properties of weakly acrylic canon exchange fiber by preirradiation induced graft copolymerization with electron beam [J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53(4): 405 - 410.
- [3] LIN Weipin, LU Yun, ZENG Hanmin. Studies of preparation, structure, and properties of an acrylic chelating fiber containing amidoxime groups [J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47(1): 45 - 52.
- [4] 程贞娟, 凌荣根. 复合纤维的成型原理及性能探讨[J]. *纺织学报*, 1999, 20(4): 243 - 245.
CHENG Zhenjuan, LING Ronggen. Formation principle and application of composite fibres [J]. *Journal of Textile Research*, 1999, 20(4): 243 - 245.
- [5] 齐鲁, 叶建忠, 邹建柱, 等. 一种离子交换纤维及其制备方法: 中国, CN1396001A[P]. 2003 - 02 - 12.
QI Lu, YE Jianzhong, ZOU Jianzhu, et al. Preparation of one kind of ion exchange fiber: China, CN1396001A[P]. 2003 - 02 - 12.
- [6] 丁致家, 齐鲁, 叶建忠. 马来酸酐接枝改性 PP/PS 皮芯复合纤维的研究[J]. *合成纤维工业*, 2007, 30(1): 28 - 30.
DING Zhijia, QI Lu, YE Jianzhong. Grafting modification of PP/PS sheath-core composite fiber with maleic anhydride [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2007, 30(1): 28 - 30.
- [7] DING Zhijia, QI Lu. Preparation of sheath-core bicomponent composite ion-exchange fibers and their properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109(1): 492 - 500.
- [8] 何焕杰, 王秀山, 杨子超, 等. D-380 大孔弱碱树脂吸附铈的传质动力学研究[J]. *陕西师范大学学报*, 1994(2): 23 - 26.
HE Huanjie, WANG Xiushan, YANG Zichao, et al. Transfer kinetics study on D-380 macro-porous basic resin for rhenium [J]. *Journal of Shanxi Normal University*, 1994(2): 23 - 26.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1990: 87.
FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang. *Physical Chemistry* [M]. 4th Edition. Beijing: Higher Education Press, 1990: 87.
- [10] MCLAREN J W. The influences of the compatibilizer with blend system [J]. *Anal Chem*, 1988, 57(14): 2907 - 2910.
- [11] 李凯, 曾庆轩, 李明愉. 强酸性阳离子交换纤维的制备及磺化和其吸附性能研究[J]. *精细石油化工进展*, 2004, 5(10): 38 - 41.
LI Kai, ZENG Qingxuan, LI Mingyu. Preparation of strong acidic cation exchange fibers and study on sulfonation and adsorption properties [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2004, 5(10): 38 - 41.